



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ ТАНТАЛА И РЕНИЯ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНУЮ КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЖС-32

А. Г. Андриенко, С. В. Гайдук,
В. В. Кононов, И. С. Малашенко

Оценено влияние соотношения концентраций тантала и рения в диапазоне от 1 до 6 на параметры высокотемпературной коррозионной стойкости сплава ЖС-32. Исследовано влияние данного соотношения на фазовый состав продуктов коррозии. Приведены результаты коррозионных испытаний исследованных составов в синтетической золе газотурбинного топлива при температурах 800 и 850 °С в течение 600 ч в сравнении со сплавом ЖС-32.

The effect of ratio of concentrations of tantalum to rhenium in the range from 1 to 6 on parameters of high-temperature corrosion resistance of alloy ZhS-32 is evaluated. The effect of this ratio on phase composition of corrosion products is investigated. The results of corrosion tests of investigated compositions in a synthetic ash of gas turbine fuel at temperatures 800 and 850 °C for 600 h in comparison with alloy ZhS-32 are given.

Ключевые слова: жаропрочный никелевый сплав ЖС-32; направленная (моно) кристаллизация; термическая обработка; скорость высокотемпературной коррозии; фазовый состав продуктов коррозии; шпинели; оксиды; сульфиды

Один из самых серьезных видов повреждений рабочих лопаток, вызывающих снижение надежности и экономичности газовых турбин, связан с коррозионным воздействием золовых и газовых продуктов сгорания топлива, поступающих в проточную часть турбины. Стабильность внешней поверхности является непременным условием эксплуатационной надежности деталей газотурбинных двигателей (ГТД). Хотя на лопатки ГТД наносят различные защитные покрытия, тем не менее сопротивление высокотемпературной газовой коррозии сплава-основы имеет большое значение [1, 2].

Сопротивление газовой коррозии в первую очередь зависит от химического состава сплава, температуры и структуры. Поэтому каждый сплав имеет индивидуальные характеристики высокотемпературной коррозионной стойкости (ВТКС) [2–7]. Следует отметить, что скорость окисления на порядок ниже скорости ВТКС при одной и той же температуре. Это свидетельствует о том, что процессом, контролирующим ресурс работы деталей горячей части ГТД при постоянных температурно-силовых параметрах, является ВТКС, приводящая к изменению геометрии лопаточного аппарата и к преждевременному выходу его из строя [4].

В наземных установках типа Д336-1Т и Д336-2Т, разработанных на базе двигателей Д36 и Д436Т, для изготовления основных деталей применяют тра-

диционно авиационные материалы. С одной стороны, такой подход обеспечивает получение высоких параметров работы установок, КПД которых превышает показатели наиболее экономичных турбин, спроектированных для газоперекачивающих станций. С другой, — особенности работы газотурбинных установок (ГТУ) вызывают ряд проблем, связанных с воздействием продуктов сгорания топлива на детали горячего тракта, особенно на рабочие лопатки турбины.

В последнее время для изготовления рабочих лопаток турбин высокого давления (ТВД) применяют промышленный жаропрочный литейный никелевый сплав ЖС-32, который содержит 4,5... 5,5 % хрома и не является коррозионно-стойким. Жаростойкость трактовой поверхности лопаток повышают путем нанесения жаростойких покрытий, обеспечивающих необходимый ресурс работы.

Сплав ЖС-32ВИ, предназначенный для получения деталей ГТУ способом направленной (моно) кристаллизации, имеет достаточно низкую ВТКС, но при этом отличается высокой жаропрочностью. Однако по сопротивлению высокотемпературной газовой коррозии данный сплав не соответствует требованиям, предъявляемым к никелевым жаропрочным сплавам, предназначенным для работы в агрессивных средах.

Основная задача исследования состояла в оценке влияния соотношения концентраций тантала и рения в сплаве ЖС-32 на скорость высокотемпературной газовой коррозии с целью оптимизации данного соотношения для улучшения параметров ВТКС.



Таблица 1. Химический состав исследованных сплавов

Вариант сплава	Массовая доля легирующих элементов, %											
	C	Cr	Co	W	Mo	Al	Nb	Ta	Re	Zr	B	Ni
ЖС-32	0,15	4,9	9,3	8,2	1,1	5,8	1,6	4	4,0	0,05	0,015	Основа
1	0,14	5,1	9,1	8,0	1,0	5,9	1,4	5	3,5	0,05	0,015	»»
2	0,15	4,9	9,0	8,2	0,9	6,1	1,5	6	3,0	0,05	0,015	»»
3	0,14	4,8	8,9	8,1	1,0	6,0	1,6	7	2,5	0,05	0,015	»»
4	0,15	5,0	9,0	8,0	0,9	6,1	1,5	8	2,0	0,05	0,015	»»
5	0,16	5,2	9,1	7,9	1,1	6,2	1,6	9	1,5	0,05	0,015	»»

Для этого на базе паспортной шихтовой заготовки сплава ЖС-32 отливали монокристаллические образцы модельных составов № 1–5 способом направленной (моно) кристаллизации на установке УВНК-8П (в соответствии с серийной технологией) со скоростью кристаллизации 10 мм/мин. Модельные составы имели различное соотношение концентраций тантала и рения в исследуемом диапазоне (от 1 до 6). Образцы отливали в специальные керамические формы с предварительно установленными внутри стартовыми кристаллами (затравками) из бинарного сплава Ni–W.

Литые монокристаллические заготовки опытных составов № 1–5 и сплава ЖС-32 проходили 100%-й контроль макроструктуры путем травления в растворе, содержащем хлорное железо (700...800 г), соляную кислоту (120...150 см³) и воду (до 1 дм³), а также контроль кристаллографической ориентировки (КГО) на установке ДРОН-3М.

Химический анализ опытных плавок проводили стандартными методами, согласно требованиям ТУ 14-1689–73 и ОСТ 1.90127–85. Спектральный химический анализ выполняли на оптическом эмиссионном приборе ARL-4460 (квантометр одновременного многоканального анализа). Химические составы плавок исследованных сплавов даны в табл. 1.

В табл. 2 приведено соотношение тантала и рения в исследованных сплавах, а также режимы их термической обработки. Первую ступень термической обработки $t_{\text{ГОМ}}^I$ — высокотемпературную гомогенизацию — для каждого опытного состава № 1–5

Таблица 2. Режимы термообработки для исследованных сплавов

Вариант сплава	Ta/Re	$t_{\text{ГОМ}}^I$
ЖС-32	1,00	1280
1	1,43	1275
2	2,00	1270
3	2,80	1265
4	4,00	1260
5	6,00	1255

Примечания. 1. Время выдержки во всех случаях составляло 4 ч. 2. Охлаждение между ступенями выполняли на воздухе.

назначали индивидуально на основании результатов, полученных методом дифференциального термического анализа в ходе исследования температурных интервалов фазовых превращений.

Вторую ступень температурной обработки (низкотемпературная гомогенизация) всех опытных составов проводили при $t_{\text{ГОМ}}^{II} = 1050$ °С, с учетом технологической температуры нанесения защитного покрытия. Для сплава ЖС-32 термическую обработку осуществляли в соответствии с паспортным режимом. Испытания на ВТКС образцов опытных составов № 1–5, в сравнении со сплавом ЖС-32, выполняли после термической обработки.

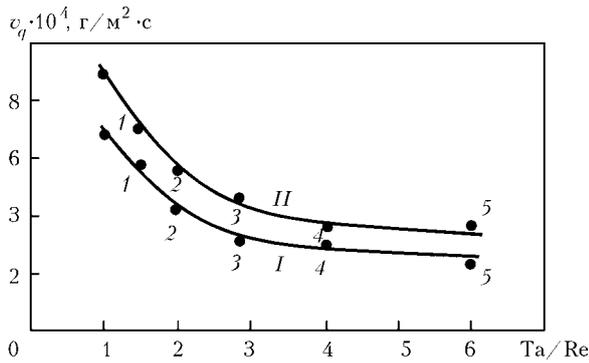
Экспериментальные исследования ВТКС образцов опытных составов № 1–5 с направленной (моно) [001] структурой, в сравнении со сплавом ЖС-32, проводили в синтетической золе при значениях температуры 800 и 850 °С по методике, разработанной в ЦКТИ им. И. И. Ползунова [1, 5–7].

В коррозионных испытаниях использовали стандартные цилиндрические образцы диаметром 10 мм и длиной 12 мм, на которые после предварительных обезжиривания, измерения и взвешивания с погрешностью $\pm 0,0005$ г наносили 15 мг/см² синтетической золы, имитирующей продукты сгорания газотурбинного топлива следующего состава, мас. %: Na₂SO₄ — 66,2; Fe₂O₃ — 20,4; NiO — 8,3; CaO — 3,3; V₂O₅ — 1,8.

Образцы исследуемых сплавов выдерживали в печи на платформе из огнеупорного материала на воздухе. Испытания при обоих значениях температуры проводили в течение 600 ч.

Продукты коррозии удаляли по методике водородного восстановления окислов [5]. После коррозионных испытаний образцы исследовали методами гравиметрического, металлографического и рентгеноструктурного фазового анализов. Сопротивление образцов опытных составов ВТКС оценивали по средней скорости коррозии v_q .

С целью оценки влияния соотношения тантала и рения на параметры ВТКС сплава ЖС-32 в нем была реализована частичная замена рения с шагом 0,5 мас. % в диапазоне концентраций 1,5...4,0 мас. % танталом с шагом 1 мас. % в диапазоне концентраций 4...9 %. Таким образом, в опытных составах был полностью охвачен диапазон соотношений тантала



Влияние соотношения тантала и рения в сплаве ЖС-32ВИ на скорость ВТКС образцов моно [001], испытанных в синтетической золе газотурбинного топлива в течение 600 ч при температуре, °С: I – 800; II – 850; 1–5 – варианты сплавов (см. табл. 1)

и рения от 1 до 6, при этом концентрация остальных легирующих элементов не изменялась (табл. 1).

На рисунке представлена зависимость средней скорости коррозии v_q от соотношения концентраций тантала и рения в исследованном диапазоне, в сравнении со сплавом ЖС-32.

Анализ полученных результатов показал, что скорость коррозии образцов опытных составов № 1–5 снижается во всем диапазоне исследованных соотношений концентраций тантала и рения от 1 до 6 при обоих значениях температуры испытаний, что обусловлено изменением химического и фазового составов продуктов высокотемпературной коррозии (ВТК), в сравнении со сплавом ЖС-32 стандартного химического состава.

Наилучшее соотношение тантала и рения в исследованном диапазоне, при котором достигнута наименьшая скорость ВТК в синтетической золе при обоих значениях температуры испытаний, соответствовало опытному составу № 5, у которого оно равнялось 6 (табл. 2, рисунок). По сравнению со сплавом ЖС-32, в опытном составе № 5 скорость высоко-

температурной коррозии снизилась в 2,8 раза при температуре 800 °С и в 2,5 раза при 850 °С.

Исследование фазового состава продуктов коррозии методом рентгеноструктурного анализа показало, что продукты имеют достаточно сложный состав и содержат большое количество различных шпинелей, оксидных и сульфидных фаз, поскольку исследованные сплавы легированы большим количеством элементов (табл. 3). По сравнению с исходным ЖС-32 и опытными сплавами № 1 и 2, сплавы № 3–5 имели достаточно плотную и неразрушающуюся пленку продуктов коррозии, в фазовом составе которой обнаружено значительно большее количество шпинели на основе оксида хрома, чем шпинели на основе оксида алюминия.

Рентгеноструктурный анализ состава поверхностного слоя продуктов коррозии, сформированных на образцах из сплава ЖС-32 после испытаний в синтетической золе при обоих значениях температуры, выявил в качестве основных фазовых составляющих шпинель хрома $NiO \cdot Cr_2O_3$ и оксиды никеля NiO , а также (в меньших количествах) оксиды никеля $NiAl_2O_4$, $NiCr_2O_4$, хрома Cr_2O_3 , тантала Ta_2O_5 и сульфиды никеля Ni_3S_2 .

Сравнительный анализ результатов показал, что с повышением соотношения тантала и рения от 1 до 6 в фазовом составе продуктов ВТК опытных составов № 1–5 постепенно снижается концентрация оксидов никеля NiO , $NiAl_2O_4$ и сульфидов никеля Ni_3S_2 . При этом повышается концентрация шпинели хрома $NiO \cdot Cr_2O_3$, оксидов хрома Cr_2O_3 и тантала Ta_2O_5 , что обеспечивает снижение скорости ВТК в условиях сульфидно-оксидной коррозии, по сравнению со сплавом ЖС-32.

В опытном составе № 5 с соотношением тантала и рения 6, который показал наименьшую скорость коррозии, в отличие от фазового состава продуктов коррозии сплава ЖС-32, увеличивается количество

Таблица 3. Фазовый состав продуктов коррозии исследованных сплавов, мас. %

Варианты сплава	$NiO \cdot Cr_2O_3$	NiO	Cr_2O_3	$NiAl_2O_4$	Cr_2S_3	$NiCr_2O_4$	Ta_2O_5	Ta_2S_2	CoS_2	Ni_3S_2
<i>Температура испытания 800 °С</i>										
ЖС-32	15	25	7	10	8	9	9	3	4	10
1	19	21	12	8	6	5	14	4	3	8
2	20	18	17	6	4	2	19	6	1	7
3	24	13	22	6	–	–	24	6	–	5
4	26	10	24	4	–	–	26	6	–	4
5	27	6	25	3	–	–	29	7	–	3
<i>Температура испытания 850 °С</i>										
ЖС-32	16	28	9	11	9	–	11	4	–	12
1	21	23	13	6	6	–	15	6	–	10
2	26	18	15	5	6	–	17	6	–	7
3	29	15	18	3	–	–	20	9	–	6
4	31	10	19	3	–	–	22	10	–	5
5	32	7	20	2	–	–	23	11	–	5



фазовых составляющих $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ в 1,8... 2,0 раза; Cr_2O_3 в 2,2 — 3,0 раза; Ta_2O_5 в 2... 3 раза. При этом одновременно снижается количество фазовых составляющих: NiO в 4 раза; NiAl_2O_4 в 3... 5 раз; Ni_3S_2 в 2... 3 раза.

В процессе исследования фазового состава продуктов коррозии, сформировавшихся на поверхности образцов с различным соотношением тантала и рения, дополнительно идентифицировали следующие фазы: в сплаве ЖС-32 и опытных составах № 1, 2 — Cr_2S_3 , NiCr_2O_4 , CoS_2 ; в опытных составах № 3–5 данные фазовые составляющие не обнаружены. Из табл. 3 видно, что в фазовом составе продуктов ВТК сплава ЖС-32, у которого соотношение тантала и рения равно 1 (табл. 2), содержится большее количество фазовых составляющих, не отличающихся защитными свойствами (NiO , NiAl_2O_4 , NiCr_2O_4 , Ni_3S_2) и меньшее количество соединений с защитными свойствами (шпинель хрома $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, оксиды хрома Cr_2O_3 и тантала Ta_2O_5).

В то же время слой продуктов коррозии, сформировавшихся на поверхности образцов всех опытных составов, у которых соотношение тантала и рения больше, чем в сплаве ЖС-32, в фазовом составе продуктов ВТК содержится большее количество соединений, отличающихся защитными свойствами — шпинель хрома $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, оксиды хрома Cr_2O_3 и тантала Ta_2O_5 , сульфиды тантала TaS_2 , и значительно меньшее количество соединений (либо полное их отсутствие), не отличающихся защитными свойствами — оксиды NiO , NiAl_2O_4 и сульфиды Cr_2S_3 , NiCr_2S_4 , CoS_2 , по сравнению со сплавом ЖС-32.

Таким образом, увеличение соотношения Ta/Re приводит к росту концентрации термодинамически более стабильных соединений Cr_2O_3 , Ta_2O_5 , TaS_2 в фазовом составе продуктов коррозии опытных сплавов № 1–5, что свидетельствует о замедлении диффузионных процессов с увеличением содержания тантала в сплаве ЖС-32. Это обеспечивает снижение скорости ВТК у всех опытных составов № 1–5, по сравнению со сплавом ЖС-32 стандартного химического состава (рис. 1).

Сравнительный анализ данных показал, что повышение содержания тантала до 9 мас. % (состав № 5), способствует увеличению концентрации оксидов хрома Cr_2O_3 и тантала Ta_2O_5 на поверхности раздела оксид–металл, что тормозит образование соединений, не отличающихся защитными свойствами (NiCr_2O_4 , NiAl_2O_4 , NiO). При этом, по всей видимости, оксид тантала Ta_2O_5 связывает NiO , что предотвращает образование соединений типа NiMoO_4 и NiWO_4 .

Сопоставление результатов показало, что стабилизация сложных оксидов происходит в результате внедрения в них тантала или растворения оксида тантала Ta_2O_5 , вследствие чего их структурные формулы могут приобретать более сложный вид — $(\text{Cr}, \text{Ta})_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{Ta})_2\text{O}_4$. Указанные смешанные оксиды термодинамически более стабильны и образуются вследствие их способности создавать твердые растворы с оксидами хрома Cr_2O_3 и тантала Ta_2O_5 .

Анализ фазового состава продуктов ВТК показал, что после испытаний при обеих температурах на поверхности образцов опытных составов № 3–5 образовывался слой окалины, состоявший из достаточного большого количества оксидов Cr_2O_3 и Ta_2O_5 при значительно большей концентрации шпинели хрома $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и меньшей концентрации оксидов NiO и сульфидов Ni_3S_2 никеля. Следует отметить, что у всех исследованных сплавов в фазовом составе продуктов коррозии в малой концентрации были идентифицированы сульфиды на смешанной основе — $(\text{Cr}, \text{Ta})_3\text{S}_4$.

Таким образом, повышение ВТКС сплава ЖС-32 обеспечивается за счет снижения скорости диффузионных процессов, а также изменения химического и фазового составов поверхностного слоя продуктов коррозии вследствие способности тантала к образованию с серой и кислородом термодинамически стойких оксидов и сульфидов.

Выводы

1. Наилучшие параметры ВТКС в синтетической золе газотурбинного топлива при температуре испытаний 800 и 850 °С в течение 600 ч достигаются в сплаве ЖС-32 при массовом соотношении тантала и рения $\text{Ta}/\text{Re} = 6$ (опытный состав № 5), когда содержание тантала составляет 9 и рения 1,5 мас. %.
2. Повышение соотношения тантала и рения в сплаве ЖС-32 в диапазоне от 1 до 6 способствует увеличению в поверхностных слоях окалины концентрации шпинели хрома $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, оксидов хрома Cr_2O_3 и тантала Ta_2O_5 , что затрудняет взаимодействие никеля с серой и кислородом, подавляя механизм образования в этой зоне оксидов NiO и сульфидов никеля Ni_3S_2 .

1. Никитин В. И. Коррозия и защита лопаток газовых турбин. — Л.: Машиностроение, 1987. — 272 с.
2. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов / Р. Е. Шалин, И. Л. Светлов, Е. Б. Качанов и др. — М.: Машиностроение, 1997. — 336 с.
3. Жаропрочность литейных никелевых сплавов и защита их от окисления / Б. Е. Патон, Г. Б. Строганов, С. Т. Кишкин и др. — Киев: Наук. думка, 1987. — 256 с.
4. Научные основы легирования жаропрочных никелевых сплавов, стойких против высокотемпературной коррозии (ВТК) / А. Д. Коваль, С. Б. Беликов, Е. Л. Санчугов, А. Г. Андриенко. — Запорожье, 1990. — 56 с. — (Препр. / КИЕВ УМК ВО; ЗМИ, 1990).
5. Никитин В. И., Ревзюк М. Б., Комиссарова И. П. Влияние состава никелевых сплавов на их коррозионную стойкость в золе газотурбинного топлива // Труды ЦКТИ им. И. И. Ползунова. — Л., 1978. — Вып. 158. — С. 71–74.
6. Оценка влияния тантала на высокотемпературную коррозионную стойкость монокристаллов никелевых сплавов / А. Г. Андриенко, С. В. Гайдук, Ю. М. Федорченко и др. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. — 2005. — № 1. — С. 61–64.
7. Высокотемпературная коррозия монокристаллов никелевых сплавов, содержащих тантал / С. В. Гайдук, В. В. Кононов, Ю. М. Федорченко и др. // Вестн. двигателестроения. — 2007. — № 1. — С. 150–154.

Запорож. нац. техн. ун-т

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины

Поступила 07.10.2009